

# **Technical Language Service**

Translations From And Into Any Language

# **JAPANESE / ENGLISH TRANSLATION OF**

Japanese Patent Application JP 52 - 30800 A

A Method for the Manufacture of Fine Porous Carbon

Your Ref: 090803 - 05

For: Eastman Chemical Company

9109 Eagle Hills Dr . Las Vegas NV 89134 . ph: 866-722-7990 (toll-free) . fax: 702-973-6009 . email: sales@tls-translations.com

#### (19) Japanese Patent Office

#### **Unexamined Patent Gazette**

(11) Unexamined Patent Application (Kokai):

52-30800

(43) Date of Publication:

March 8, 1977

(21) Japanese Patent Application:

50-107762

(22) Application Date:

September 4, 1975

Request for examination:

Not yet submitted

Total of 5 pages [in original]

Internal Office Registration Nos.

7203 41

(52) Japanese Classification

(51) Int.Cl<sup>2</sup>.

14 E331

C01B 31/08

(Revenue stamp: ¥4000)

Patent Application

September 14, 1975

Commissioner, Patent Office: Hideo Saito

1. Title of the Invention

### A Method for the Manufacture of Fine Porous Carbon

2. Inventor

Address:

8-5-105 Hirata-cho, Ashiya-shi, Hyogo-ken

Name:

Koichi Harada (and 2 others)

3. Applicant

ZIP Code:

Address:

15 Kitahama 5-chome, Higashi-ku, Osaka-shi

Name:

Sumitomo Chemical Company, Ltd. (209)

Representative: Chikashige Hasegawa

4. Agent

Address:

c/o Sumitomo Chemical Company, Ltd.

15 Kitahama 5-chome, Higashi-ku, Osaka-shi

Name:

Yukio Sawaura, Patent Attorney (5819)

Seal: JPO, June 14, 1971, First Application Department

Formal Examination (seal affixed)

#### **SPECIFICATION**

#### 1. Title of the Invention

A Method for the Manufacture of Fine Porous Carbon

#### 2. Claims

A method for the manufacture of fine porous carbon characterized in that a fine, porous thermoplastic organic polymer compound is infusibilized and calcined.

### 3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for the manufacture of fine porous carbon that is useful as an absorbent and a separating agent.

There is activated carbon in the form of fine porous carbon. The method of its manufacture involves subjecting carbon or a carbon precursor to an activation treatment by means of an oxidation gas such as water vapor and forming pores by decomposition of the carbon. Because methods based on activation treatment are methods in which the mechanism of decomposition is not well understood, control of pore diameter is difficult, and, in order to obtain a substance with a sufficient quantity of pores, the residual ratio of carbon must be low and a strong product cannot be obtained.

Methods for the manufacture of fine porous carbon that do not rely on decomposition involve affixing carbon of fine diameter with a carbonizable binder and calcining the product. However, because a binder is used, the quantity of pores is reduced and it is difficult to obtain a strong product with a large number of pores.

Obtaining a product in which the pore diameter can be controlled, in which there is a narrow distribution of pore diameters, and which is of superior strength is useful for adsorbents and separating agents because of the chemical stability and thermal stability of carbon.

The inventors conducted studies for the purpose of overcoming the aforementioned drawbacks. As a result, they arrived at this invention by discovering that fine porous organic polymers can be carbonized while allowed to retain their fine pores with a brief infusibilizing

treatment and in a short calcining time by performing the infusibilizing treatment and calcining after manufacturing fine porous organic polymers using technology whereby the pore diameters of thermoplastic organic polymers can be controlled.

The term "fine porous carbon" in this invention refers to carbon or graphite in which fine pores with pore diameters of 10 to 50,000 Å are contained in an amount of 0.1 cc/g or greater.

The thermoplastic polymers that can be used in this invention include, for example, polymers that are obtained from monomers having vinyl groups; namely, polymers comprised of alkyl vinyl compounds, such as polyethylene and polypropylene; polymers comprised of aryl vinyl compounds, such as polystyrene and polyvinyl naphthalene; polymers comprised of vinyl ethers, such as polyethyl vinyl ether and polyisobutyl vinyl ether; polymers comprised of vinyl halide compounds, such as polyvinyl chloride; polymers comprised of vinyl ester compounds, such as polyvinyl acetate; polymers comprised of alkyl vinyl esters, such as polymethyl acrylate; and polymers comprised of vinyl nitriles, such as polyacrylonitrile, which polymers are represented by the general formula

$$\left(\begin{array}{c} CH_2 - CR \\ I \\ R_1 \end{array}\right)_{D}$$
(1)

[wherein,  $R_1$  is hydrogen, a hydrocarbon group, a substituted hydrocarbon group, a hydrocarbonoxy group, a substituted hydrocarbonoxy group, a halogen, a cyano group, a hydroxyl group, -OCOR<sub>2</sub> or -COOR<sub>2</sub> ( $R_2$  being hydrogen, a hydrocarbon group or a substituted hydrocarbon group) and n is an integer that represents the degree of polymerization]; polymers obtained from monomers having vinylidene groups; namely, polymers comprised of alkyl or aryl vinylidene compounds, such as polyisobutylene and  $\alpha$ -methylstyrene; polymers comprised of vinylidene halide compounds, such as polyvinylidene chloride; polymers comprised of  $\alpha$ -alkyl acrylic acid esters, such as polymethyl methacrylate and polyethyl methacrylate; and polymers comprised of cyanovinylidene, such as polycyanovinylidene, which polymers are represented by the general formula

$$-\left(\operatorname{CH}_{2} - \operatorname{C}_{1}^{R_{1}}\right)$$

[wherein, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are hydrocarbon groups, substituted hydrocarbon groups, hydrocarbonoxy groups, substituted hydrocarbonoxy groups, halogens, cyano groups, -OCOR<sub>3</sub> or -COOR<sub>3</sub> (R<sub>3</sub> being hydrogen, a hydrocarbon group or a substituted hydrocarbon group) and n is an integer that represents the degree of polymerization]; polymers comprised of monomers having conjugated double bonds, such as polybutadiene, polyisoprene and polychloroprene (neoprene), which polymers are represented by the general formula

[wherein, R<sub>1</sub> is hydrogen, a hydrocarbon group, a substituted hydrocarbon group, a hydrocarbonoxy group, a substituted hydrocarbonoxy group, a halogen, a cyano group, a hydroxyl group, -OCOR1 or -COOR1 (R1 being hydrogen, a hydrocarbon group or a substituted hydrocarbon group) and n is an integer that represents the degree of polymerization]; copolymers comprised of the monomers of polymers represented by general formula (I), (II) or (III), such as ethylene-propylene copolymers, ethylene-propylene-dichloropentadiene ternary copolymers, ethylene-propylene-ethylidene norbornene ternary copolymers, styrene-acrylonitrile copolymers, styrene-acrylonitrile-butadiene ternary copolymers, ethylene-vinyl acetate copolymers, styrenebutadiene copolymers (including SBR and impact-resistant polystyrene), butadiene-acrylonitrile copolymers, ethylene-isobutylene-butadiene ternary copolymers, ethylene terephthalate-\betachloroethyl vinyl ether copolymers, butyl acrylate-acrylonitrile copolymers, ethylene trifluoridevinylidene fluoride copolymers, vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymers, vinyl chloride-ethylene copolymers, vinyl chloride-propylene copolymers, normal butadiene-isobutene copolymers, isobutylene-isoprene copolymers, acrylonitrile-methyl acrylate copolymers, acrylonitrile-vinyl acetate copolymers, acrylonitrile-methyl methacrylate copolymers, acrylonitrile-acrylic acid copolymers, acrylonitrile-methacrylic acid copolymers, acrylonitrilevinyl chloride copolymers, acrylonitrile-vinylidene chloride copolymers and vinyl chloridevinylidene chloride copolymers or graft copolymers thereof; polyesters such as polyethylene terephthalate, polyethylene isophthalate, polyethylene fumarate, polypropylene maleate and poly p-phenylene oxybenzoate; polyamides such as polycaproamide (nylon 6) and polyhexamethylene dipolyamide (nylon 66); polyalkylene ethers and poly-substituted alkylene ethers such as

JP 52 – 30800 A Page 4

polyoxymethylene, polyethylene oxide and polybischloromethyl oxyethane; polyphenylene oxides such as poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide and poly-2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide; and polymers in which bisphenol A is the monomer, such as bisphenol A-epichlorohydrin polymers, bisphenol A-phosgene polymers and bisphenol A-4,4'-diphenylsulfone polymers; as well as polyphenylene, polyxylylene, polybenzimidazole, polybenzimidazolimide, polyimidazopyrrolone, polypyromellitimide, polybenzothiazole, polythiazole, polyquinazolone, polyquinoxaline, polybenzoxazole and polyoxadiazole. In addition, pitches obtained by petroleum refining and dry distillation of coal can also be used.

These polymers can be used individually, or two or more of them can be used at the same time. In addition, these polymers can be used mixed with other suitable organic substances in any desired composition.

Any known method for making thermoplastic organic polymers into fine porous substances may be used. Examples include (1) a method in which a foaming agent that is decomposed by heating and that produces a gas is introduced into the resin and molding is performed, after which the foaming agent is decomposed by heating and a gas is produced, (2) elution methods as represented by a method in which a water-insoluble polymer and a water-soluble polymer are mixed, after which the mixture is molded, the molded product is immersed in water and a water-soluble polymer is extracted, (3) an extraction method in which a polymer gel is made using a solvent and plasticizer, and the solvent and plasticizer are removed from the gel by extraction and vaporization, (4) a sintering method in which a particulate or fibrous polymer substance is sintered and (5) a drawing method in which the polymer film is drawn.

These fine thermoplastic organic polymers are subjected to infusibilizing treatment so that carbonization is possible without passing through a fused state for carbonization.

The infusibilizing methods include treatment with oxygen, ozone, sulfuric anhydride, sulfur dioxide, sulfuric acid, chlorosulfonic acid, nitrogen dioxide, nitrogen monoxide, chlorine, bromine or hydrogen peroxide.

Materials obtained by treating polystyrene and copolymers thereof, polyethylene and copolymers thereof, and poly-2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide with sulfuric anhydride or sulfuric acid are preferred in the present invention. These can be readily infusibilized and can easily produce porous carbon with a high carbonization yield.

JP 52 - 30800 A

After the aforementioned infusibilizing treatment has been completed, calcining is performed in an inert atmosphere such as argon. The calcining temperature is 500°C, and, preferably, from 800°C up to 3000°C.

In spite of the fact that the porous carbon that has been obtained in this way is porous, it is of superior strength. The pore diameter can be adjusted, the morphology can be selected, and the resulting product has high commercial value as an adsorbent and separating agent.

#### Working Example 1

10 g of poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide was dissolved in 90 cc of benzene. A solution consisting of 10 cc of oleic acid and 10 cc of 28% ammonia water dissolved in 1 liter of water was stirred, and a benzene solution of the aforementioned poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide was added dropwise to this solution. The particle diameters of resin that was obtained were 50 to 200  $\mu$ . The pore diameter distribution of this substance is shown in Fig. 1.

The aforementioned fine porous poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide was reacted for 4 hours under stirring at 100°C as nitrogen containing 17 vol % of sulfuric anhydride was fed at a rate of 0.2 liters/minute. Next, calcining was performed with the temperature being raised first to 300°C at a temperature elevation rate of 100°C/hour, and then to 1000°C at a temperature elevation rate of 300°C/hour.

The pore distribution was determined using a mercury penetration porosimeter.

#### Working Example 2

7.5 g of polystyrene and 7.5 g of polyethylene oxide were dissolved in 100 cc of benzene, and the solution was applied to a glass plate to make a thin film. The benzene was volatilized in the atmosphere at 50°C, after which the material was immersed in hot water, and the polyethylene oxide was extracted. Fig. 2 shows the pore distribution of this substance.

The aforementioned fine porous polystyrene was reacted for 6 hours in 15% fuming sulfuric acid at 80°C and was washed with 98% sulfuric acid, after which it was washed with water. Next, it was calcined up to 1000°C at a calcining rate of 300/hour. The pore distribution of this substance is shown in Fig. 2.

The pore distribution was determined using a mercury penetration porosimeter.

### 4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 shows the pore diameter distribution curves of the porous poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide in Working Example 1 and of the carbon obtained therefrom, and Fig. 2 shows the pore diameter distribution curves of the porous polystyrene in Working Example 2 and of the carbon obtained therefrom.

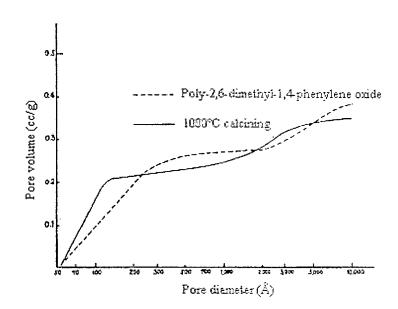
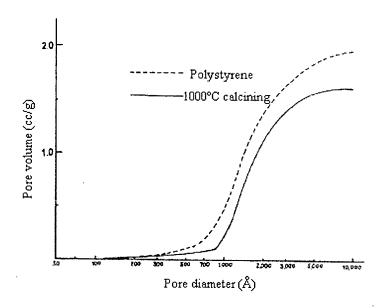


Fig. 1. Pore diameter distribution in Working Example 1

Fig. 2. Pore diameter distribution in Working Example 2



### 5. Attachments

(1)	Specification	1 copy, 12 pages
(2)	Power of Attorney	1 copy
(3)	Drawings	<del>1 copy</del>
(3)	Drawings	1 copy

### 5. Other Inventors

Address:

1319 Makita-cho, Takatsuki-shi, Osaka-fu

Name:

Yoshiaki Murakami

Address:

8-30 Korigaoka, Hirakata-shi, Osaka-fu

Name:

Hiroyoshi Shirane



许 胜 以

昭和50年 9 1 4 日

(4,000ft) N. .

特許庁長官國家 蒸 英 雄 殿

/ . 発明の名称

ピサイ チョウシッチン ソ マインウボウ 無 網 多 孔 質 炭 素 の 製 造 法

2. 発 明 考

プシャンヒラグラウ 住所 兵庫県芦葉市平田町 8 の 5 の 1 0 5

氏 名

ハラ ダ コウ イチ 原 田 紘 一(ほか 2 名)

3. 特許出版人

住 所 大阪市東区北浜5丁目/5番地

名 称 (之分) 任友化学工業株式会社

代表者 長谷川 周 重

4.代 理 人

住 所 大阪市東区北浜 5 丁目 / 5 番地 住 友 化 学 工 桒 株 式 会 社 内

弁理士 (*58/9*) 澤 補 智 男

5 6 ms##

たま パン

明細

/ . 発明の名称

微細多孔質炭素の製造法

2.特許の請求範囲

数細多孔質熱可塑性有機高分子化合物を不融 化し焼成することを特徴とする微細多孔質炭素 の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は吸着剤、分離剤として有用な微細多孔質炭素の製法に関するものである。

数細多孔質炭素としては活性炭がありその数 法は炭素又は炭素前駆体を水蒸気等の酸化ガス によって賦活処理を行ない炭素の分解による理 気孔を生じしめるものである。この賦活処理いた よる方法は分解という機構のよくわからななによるため細孔径のコントロールは困難なであ り交存を低くする必要が生じ強度的に強いもの が得られない。

分解によらない微細多孔質炭素の製法として

#### (19) 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 52-30800

43公開日 昭52.(1977) 3.8

②特願昭 ビロー/0クク6そ

②出願日 昭加(197479. 4

審査請求 未請求

(全5頁)

庁内整理番号

7200 41

520日本分類

14 EUU/

51) Int. C12

CO18 61/08

微小径の炭素を炭素化可能なパインダーで固めた後焼成する方法があるが、パインダーを用いるため細孔量が減少し又細孔量が多く強度の強いものを得ることは困難である。

細孔径のコントロールができその分布が狭く 強度的にすぐれたものを得ることは炭素のもつ 化学的安定性、熱的安定性から吸着剤、分離剤 として有用である。

本発明者らは、上記の欠点を克服するため、検討した結果熱可塑性有機高分子での細孔径のコントロールの技術を利用し微細多孔質有機高分子を製造した後不融化処理を行い、焼成するととによって短時間の不無化処理及び焼成時間で微細孔多孔質有機高分子の微細孔を残したままじま化し得るととを見いたし本発明にいたった。

本発明における微細孔多孔質炭素とは孔径 / 0~50,000 Åの微細孔を0./cc/8以上有する炭素あるいは無鉛を管う。

本発明で用いられる熱可塑性有機高分子化合

「ただし、R1は水素、炭化水素素、健換炭化水素素、ハイドロカルボノキシ基、置換ハイドロカルボノキシ素、ハロゲン、シアノ基、水酸基、一OCOR2、一COOR2(R2は水素、炭化水素基、微燥炭化水素基)、nは重合度を変わ

で扱わされる重合体、またポリブタジェン、ポ リイソプレン、ポリグロロプレン(ネオプレン) などの共役二氏結合を有する単量体からの重合 体で、一般式

$$\begin{array}{c}
\left(\begin{array}{c}
\operatorname{CH}_{2}-\operatorname{CH}=\operatorname{C}-\operatorname{CH}_{2}\\
\operatorname{R}_{1}
\end{array}\right)_{n}$$

〔ただし、 R1は水泉、炭化水泉基、置換炭化水素基、ハロゲン、シアノ基、 -OCOR1、-COOR1 ( R1は水泉、炭化水素基、配換炭化水素基)、 n は電合度を表わす整数である。)

で表わされる エチレンープロピレンサ 町合体、エチレンープロピレンージシクロペンタジエン三元共 重合体、エチレンープロピレンージンクロピレンーエチリデンノルボルネン三元共 重合体、スチレンーアクリロニトリル共 重合体、スチレンーアクリロニトリループタジエン三元共 重合体、スチレン・エチレン・共 重合体(SBR、耐衡 性ポリスチレンを含む)、ブタジエンーアクリロニトリ

**支整数である。〕** 

で表わされる重合体、またボリイソプテレン、 ポリαーメチルステレンなどのようなアルキル またはアリールビニリデン化合物から化ビニリデンなどのハロゲン化ピニリデンなどのハロゲンとラクリレートなどのような子ルメタクリレート、ポリエテルメタクリレートを合体で、アクリルをといったというのでは、からのでは、アクリテンなどのシアでは、からのではなどビニリデンをできない。 得られる電合体で、一般式

$$-\left(\begin{matrix} c_{H_2} - c_{I_2} \\ c_{I_2} \end{matrix}\right)_n \qquad \qquad \text{(p)}$$

【ただし、R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>は炭化水素基、置換炭化水 素基、ハイドロカルボノキシ基、置換ハイド ロカルボノキシ基、ハロゲン、シアノ基、 -OCOR<sub>3</sub>、-COOR<sub>3</sub>(R<sub>3</sub>は水素、炭化水素基、置 換炭化水素基)、nは重合度を表わす整数で ある。〕

ル共重合体、エチレンーイソプチレンーブタジ エン三元共電合体、エチルアクリレートーβー クロルエチルビニルエーテル共氧合体、プチル ・アクリレートーアクリロニトリル共重合体、三 フッ化エチレン一ファ化ビニリデン共貢合体、 ファ化ビニリデンーヘキサフルオロブロビレン 共電合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩 化ピニループロピレン共重合体、ノルマルブテ ンーイソプテン共真合体、イソプチレンーイソ プレン共電合体、アクリロニトリルーアクリル 酸メチル共電合体、アクリロニトリル一酢酸ビ ニル共貢合体、アクリロニトリルーメタクリル 酸メチル共夏合体、アクリロニトリルーアクリ ル酸共産合体、アクリロニトリルーメタアクリ ル酸共電合体、アクリロニトリルー塩化ビニル 共真合体、アクリロニトリルー塩化ビニリデン 共電合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共電合 ·体など一般式(1)または側または側で示される重 合体の単量体からの共重合体、もしくはこれら のグラフト共重合体、ポリエテレンテレフタレ

ート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチ レンフマレート、ポリプロピレンマレエート、 ポリパラエチレンオキシベンソエートなどのポ リエステル、ポリカプロアミド(ナイロンー6) ′ ポリヘキサメチレンジポリアミド (ナイロンー 66) などのポリアミド、ポリオキシメチレン、 ポリエチレンオキシド、ポリピスクロルメチル オキシエタンなどのポリアルキレンエーテル、 ポリ脱換アルキレンエーテル、ポリー2,6一 ジメチルー / , 4 ーフェニレンオキシド、ポリ ~ 2 , 6 ージフェニルーノ , 4 ーフェニレンオ キシドなどのポリフェニレンオキシド、ビスフ ェノールAーエピクロルヒドリン電合体、ヒス フェノールAーホスゲン重合体、ピスフェノー ルムー4,4′ージフェニルスルホン重合体など ビスフェノールAを一単層体とする頂合体、そ の他ポリフェニレン、ポリキシリレン、ポリベ ンツイミダソール、ポリベンツイミダソイミド、 ポリイミダゾピロロン、 ポリピロメリットイミ ド、ポリベンツチアソール、ポリチアソール、

ポリキナソロン、ポリキノキサリン、ポリベン ツオキサソール、ポリオキサジアソールなどの 重合体があげられる。また石油精製、石炭乾智 などによって得られるビッチを使用するととも できる。

これら頂合体は単独または二種以上を同時に 用いることができる。またこれら重合体と他の 適当な有機物を任意の組成で混合して用いると とも可能である。

結することによる焼結法、(5)高分子フィルムの 延伸による延伸法等がある。

これらの最細孔熱可塑性有機高分子を炭素化 するには溶験状態を経ず炭素化可能なよう不融 化処理を行なり。

不融化方法としては酸素、オゾン、無水硫酸、二酸化硫黄、硫酸、クロルスルホン酸、二酸化窒素、一酸化窒素、塩素、臭素、過酸化水素及どで処理する。

本祭明においてはポリスチレン及びその共重合体、ポリエチレン及びその共重合体、ポリー2,6ージフェニルー/,4ーフェニレンオキシドを無水硫酸あるいは硫酸で処理したものが好ましく、これらは不験化処理が容易で炭化収率が高く多孔質炭素の製造が容易である。

上配不順化処理を終えた後盛素、アルゴン等の不活性雰囲気中で焼成を行う。焼成温度は500°C、好ましくは800°C以上3,000°C迄である。

上記の方法で得られた多孔質炭素は多孔質に

もかかわらず強度的にすぐれたものであり、孔 径の調整、形態の選択も可能であり、吸着、分 離剤として工業的にすぐれたものである。

以下実施例においてくわしく説明するが、本 発明はとれらに限定されるものではない。 実施例 /

ポリー2,6ージメチルー/,4ーフェニレンオキシド/0多をベンセン90 CC中に搭解する。オレイン酸/0C、28 ガアンモニア水/0Cを水/8に搭解した液を攪拌し、この液の中に前記ポリー2,6ージメチルー/,4ーフェニレンオキシドのベンセン搭液を摘下する。得られた樹脂の粒径は50~200gであった。このものの孔径分布を第/

上記数細孔多孔質ポリー2,6ージメチルー/,4ーフェニレンオキシドを操件下100℃で無水碳酸17 Volsを含む窒素を0.28/min の速度で送り4時間反応を行った。ついて100℃/nr の昇温速度で300℃在あげ、さ

らに 300°C / hr の昇温速度で 1,000°C 迄焼成 した。 得られたものの細孔分布を第 / 図に示 す。

細孔分布の測定は水便圧入式ポロシメータ 一を用いた。

#### 実施例 2

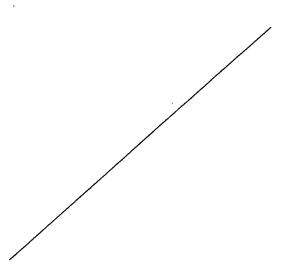
ポリスチレンフ.5g、ポリエチレンオキサイドフ.5gをベンゼン100cc中に搭解し、ガラス板上に強布し薄膜をつくり、50°Cの雰囲気でベンゼンを揮発させた後熱水に浸漬してポリエチレンオキサイドを抽出した。このものの細孔分布を第2回に示す。

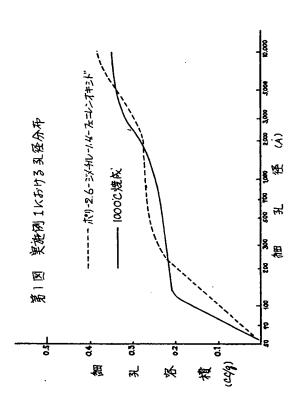
上記 機細孔多孔質ポリステレンを 8 0 °C の 1 5 多 発煙硫酸中で 6 時間反応を行い、 9 8 多 城 酸 で洗滌後水洗を行った。 ついで 300°C / hr の 斃 成速度で 1,000°C 迄焼成した。 との 8 の の 細孔分布を第 2 図に示す。

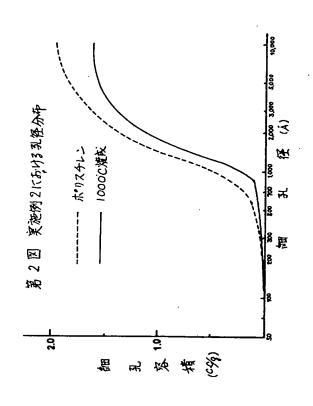
細孔分布の測定は水銀圧入式ポロシメータ 一によった。

#### ↑ 【・図面の簡単な説明

第/図は実施例/にかける多孔質ポリー2, 6ージメチルー/, 4ーフェニレンオキシドかよびそれから得られた炭素の孔径分布図、第2 図は実施例2にかける多孔質ポリステレンかよびそれから得られた炭素の孔径分布図である。







特開閉52-30800(3)

5・奈付書類の目録

6 . 前記以外の発明者、特許出願人または代理人 。

(/) 発 明 者 か次 住 所 大阪府高槻

む 所 大阪府牧方市を皇ヶ丘8丁目30

氏名 省表冠賢